Patent

030681-645

Attorney Docket No.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Lee, Jou-hahn et. al.

Group Art Unit:

Application No.:

Examiner:

Filing Date:

April 14, 2004

Confirmation No.:

Title: High Performance Electrolumiscence Device Controlled by Interface Dipole Layer

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Republic of Korea

Patent Application No(s).: 10-2003-0027545

Filed: April 30, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404

Alexandria, Virginia 22313-1404

(703) 836-6620

Date: April 14, 2004

By

Charles F. Wieland III

Registration No. 33,096

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호

10-2003-0027545

Application Number

출 원 년 월 일

2003년 04월 30일

APR 30, 2003

Date of Application

원 인 : 삼성전자주식회사

SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.

Applicant(s)

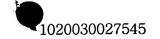
沯



2003 년 06 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 서지사항 보정서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2003.05.06

【제출인】

【명칭】 삼성전자 주식회사

【출원인코드】 1-1998-104271-3

【사건과의 관계】 출원인

【대리인】

【성명】 이영필

[대리인코드] 9-1998-000334-6

【포괄위임등록번호】 2003-003435-0

【대리인】

【성명】 이해영

【대리인코드】 9-1999-000227-4

【포괄위임등록번호】 2003-003436-7

【사건의 표시】

【출원번호】 10-2003-0027545

【출원일자】2003.04.30【심사청구일자】2003.04.30

【발명의 명칭】 계면쌍극자 조절을 통한 효율적인 유기발광소자

【제출원인】

【접수번호】 1-1-2003-0156321-16

【접수일자】2003.04.30【보정할 서류】특허출원서

【보정할 사항】

【보정대상항목】 발명자

【보정방법】 정정

【보정내용】

【발명자】

【성명의 국문표기】 이주한

【성명의 영문표기】 LEE,Jou Hahn

【주민등록번호】 660630-1006610

【우편번호】 449-906

【주소】 경기도 용인시 기흥읍 서천리 현대아파트 101

동 1904호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한문섭

【성명의 영문표기】HAN, Moon Sup【주민등록번호】610817-1006028

【우편번호】 143-760

【주소】 서울특별시 광진구 구의3동 현대2차아파트

212동 2103호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박용섭

【성명의 영문표기】PARK, Yong Sup【주민등록번호】631011-1063411

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 1번지 한국표준과

학연구원

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이재철

【성명의 영문표기】LEE, Jae Cheol【주민등록번호】611004-1398515

【우편번호】 441-390

【주소】 경기도 수원시 권선구 권선동 삼천리1차아파

트 104동 905호

【국적】 KR

【취지】 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조

의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

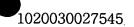
이해영 (인)

【수수료】

【보정료】 0 원

【기타 수수료】 원

[합계] 0 원



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0010

【제출일자】 2003.04.30

【국제특허분류】 H01J

【발명의 명칭】 계면쌍극자 조절을 통한 효율적인 유기발광소자

【발명의 영문명칭】 . High performance electrolumiscence devices controlled

by an interface dipole layer

【출원인】

【명칭】 삼성전자 주식회사

【출원인코드】 1-1998-104271-3

【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 9-1998-000334-6

【포괄위임등록번호】 2003-003435-0

【대리인】

【성명】 이해영

【대리인코드】 9-1999-000227-4

【포괄위임등록번호】 2003-003436-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 이주한

【성명의 영문표기】 LEE,Jou Hahn

【주민등록번호】 660630-1006610

【우편번호】 449-906

【주소】 경기도 용인시 기흥읍 서천리 현대아파트 101동 1904호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한문섭

【성명의 영문표기】 HAN, Moon Sup

【주민등록번호】 610817-1006028

【우편번호】 143-760

【주소】 서울특별시 광진구 구의3동 현대2차아파트 212동 2103호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이재철

【성명의 영문표기】 LEE,Jae Cheol

【주민등록번호】 611004-1398515

【우편번호】 441-390

【주소】 경기도 수원시 권선구 권선동 삼천리1차아파트 104동 905

호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정

에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】13면29,000원【가산출원료】0면0원

 【우선권주장료】
 0
 건
 0
 원

 【심사청구료】
 5
 항
 269,000
 원

【합계】 298,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

1020030027545

출력 일자: 2003/6/11

【요약서】

[요약]

유기 EL 소자에 관해 개시한다. 개시된 유기 EL 소자는: 양극과 음극; 상기 양극과음극의 사이에 마련되는 정공수송층; 상기 정공수송층과 양극의 사이에서 마련되는 유기발광층; 상기 전자수송층과 상기 유기 발광층의 사이에 마련되는 것으로 Na를 포함하는 할라이드 계열 물질로 형성된 인터레이어;를 구비하며, 다른 유형의 유기 EL 소자는별도의 전자수송층을 가지지 않는다. 상기 인터레이어는 계면쌍극자조절층 (interface-dipole-control layer)으로서 전자수송 및 정공차단의 기능을 가지며 높은발광 효율의 나타내 보인다.

【대표도】

도 4

【색인어】

유기, EL, 인터레이어, NaF



【명세서】

【발명의 명칭】

계면쌍극자 조절을 통한 효율적인 유기발광소자 {High performance electrolumiscence devices controlled by an interface dipole layer}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래 유기 EL 소자의 일례를 보인 개략적 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 Al/NaF/Alq3 적층구조의 극자외선 분석 결과를 보인다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유기 EL 소자의 개략적 단면도이다.

도 4는 본 발명에 따른 유기 EL 소자에서 NaF 인터레이어의 두께 변화에 따른 성능 변화를 보인다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 본 발명은 유기발광소자(organic electroluminescent device)에 관한 것으로서,
 상세히는 전자의 운동성을 향상에 의해 밝기 및 양자 효율이 향상된 유기발광소자에 관한 것이다.
- 6> 천연색 표시 소자로의 응용에 주목 받고 있는 소자 중의 하나가 유기 EL소자 (흔히 OLED: Organic light-emitting device) 이다. 유기화합물을 사용해 스스로 발광하는 능동발광 디스플레이인 유기 EL 디스플레이는, TFT-LCD에 비하여, 구조와 제조공정이 간단하여 제조비용이 저렴하고, 낮은 소비전력, 얇은 두께 및 높은 응답속도 등을 가진다.



- 《》 이러한 유기 EL 소자의 기본적인 적충물에는 순차적으로 적충된 금속음극 (metallic cathode), 발광충 (EML: emission material layer), 양극 (anode)이 포함된다. 이러한 유기 EL 소자의 성능은 다충박막구조의 변화에 의해서 많은 영향을 받으며, 특히 기본 구조에 다양한 기능층의 추가에 의해 유기 EL 소자의 발광 효율이 향상될 수 있다.
- W Hung 등은 (미국특허 6,069,442) 도 1에 도시된 바와 같이 낮은 일함수(work function)을 가지는 금속음극(1), 전자수송층(ETL: electron transporting layer, 2), LiF 절연막(3), Alq3 (tris (8-quinolinato) Aluminium) 발광층(4), 정공수송층(HTL: hole transporting layer, 5), ITO(indium tin oxide, 양극(6)을 포함하는 유기 EL 소자를 제안한다.
- Hung 등은 유기 EL 소자의 기본 구조를 다양하게 변화시킴으로써 유기 EL 소자의 성능 향상을 모색하고 있다. 예를 들어, 금속 음극과 LiF 절연박막 사이에 전자수송층을 개재시킴으로써 음극에서 주입되는 전자의 운동성(mobility)을 향상시키고 따라서 유기 EL 소자의 성능을 향상한다. 또한 밴드갭이 큰 다른 절연막을 상기 음극과 LiF 절연막 사이에 추가적으로 개재시킴으로써 양자효율을 높이고 전자의 이동도(mobility)를 높인 다.
- '11' 상기 전자수송층의 다른 중요한 효과는 유기물층으로의 금속음극에서의 금속분자들의 확산을 막아줌으로써 유기 EL 소자의 감쇠효과를 막아주는 것이다. 그러나 전자수송



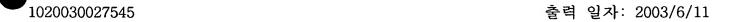
총의 존재는 음극과 발광층 사이에 두꺼운 절연막를 요구한다. 이러한 두꺼운 절연막은 높은 전자주입장벽을 가짐으로써 전자의 이동성은 증가시키지만 오히려 실제로는 유기 EL 소자의 성능과 직접적인 관련을 갖고 있는 전자의 주입량은 감소시킨다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명의 기술적 과제는 계면쌍극자조절 역할을 하는 NaF 층을 삽입하여, 전자의 운동성을 효과적으로 향상시킴으로써 유기 EL 소자의 성능을 향상시키는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <13> 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는:
- <14> 양극과 음극;
- <15> 상기 양극과 음극의 사이에 마련되는 정공수송층;
- <16> 상기 정공수송층과 양극의 사이에서 마련되는 유기발광층;
- <17> 상기 유기발광층과 상기 음극의 사이에 마련되는 NaF 인터레이어;를 구비한다.
- <18> 상기 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서.
- <19> 상기 인터레이어는 NaF로 형성되는 것이 바람직하며, 상기 인터레이어의 두께는 2nm 이하의 값을 가지는 것이 더욱 바람직하다.
- 한편, 상기 유기발광층은 Alq3 및 MEH-PPV(paraphenylene vinylene) 중 어느 하나
 의 물질로 형성되는 것이 바람직하다.
- <21> 이하 본 발명을 도면을 참조하면서 보다 상세히 설명한다.



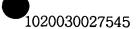
본 발명은 Na를 포함하는 화합물 예를 들어 NaF 절연박막을 음극과 발광충 사이에 개재시킴으로써 최외곽 전자대의 전자 구조를 변화시키고 그로 인해서 전자의 운동성을 효과적으로 향상시킨다.

<23> 이러한 NaF 인터레이어(interlayer)는 종래의 유기 EL 소자에 적용되었던 LiF 인터레이어에 의한 성능 향상 이상의 효과를 가지는 결과를 보임이 극자외선 광전자분광분석(UPS)을 통해서 확인되었고, 따라서 본 발명은 NaF 인터레이어를 기존의 LiF 인터레이어의 대체 요소로서 적용한다.

또한 기존의 ETL (electron transport layer) 및 EIL (electron injection layer)
을 금속음극과 저분자 발광충 사이에 위치하는 NaF 인터레이어로 대체함으로써 유기 EL
소자의 밝기 및 양자효율을 절연 박막이 없을 때보다 500 % 이상 향상시킬 수 있다.

본 발명은 계면에서의 일함수 차이를 강조한 기존 구조와는 달리 계면쌍극자형성에 의한 유기 EL 소자의 성능향상 매커니즘을 기반으로 한 구조이다. 그래서 유기 EL 소자의 발광 매커니즘이 발광층 전체에서 고르게 일어나는 것이 아니라 여기자의 밀도가 높은 계면에서 주로 일어나는 것으로 판단하여 계면 컨트롤(절연층의 두께 제어)을 통해서소자의 발광효율을 획기적으로 개선한다.

○26> 그 한가지 실시예로서 전술한 바와 같이 기존의 전자수송층 및 전자주입층을 없애고 오직 NaF 절연박막의 두께로서만 유기 EL 소자의 발광효율을 높일 수 있음을 보여주고 있다. 전자의 운동성보다는 정공의 운동성이 더 빠르기 때문에 정공은 발광층을 지나서 음극에까지 다다를 수 있다. 그래서 전자-정공의 균형을 깨뜨림으로서 여기자 형성을 어렵게 하고 유기EL 소자의 발광 효율을 오히려 낮추게 된다. NaF 절연박막의 두께를 최적화함으로써 정공 이동을 방지할 수 있다.

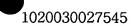


NaF 절연박막을 유기발광충위에 올린 후에 극자외선 광전자분광법 (UPS) 를 이용해서 최외각 전자대를 관찰하게 되면 유기발광충이 NaF 증착에 의한 유기발광충의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 레벨이 높은 결합 에너지대로 이동하게 됨을 발견할 수 있다. 이는 NaF 인터레이어의 삽입이 음극과 유기발광충 사이의 전자주입장 벽을 낮추어줌을 여실히 보여주는 결과이다. 이러한 낮추어진 전자주입장벽은 전자주입효율을 높임으로써 궁극적인 유기 EL 소자의 발광효율을 향상시킨다는 것을 알 수 있게 해준다.

본 발명은 극자외선 분광법을 통해서 NaF 계면쌍극자조절층의 효과를 미리 예측하고 이를 직접 유기 EL 소자 제작에 응용해서 기존의 LiF 절연박막을 대체할 수 있는 NaF 인터레이어의 우수성을 확인하였다.

<29> 실시예

- 본 발명은 극자외선 분광법을 이용해서 절연박막과 유기 EL 소자의 성능향상 사이의 상관관계를 규명하는 과정과 종래 또는 전술한 실시예 1의 6 층 구조의 유기 EL 소자와 사는 달리 5층 구조의 유기 EL 소자의 제작과정과 NaF 절연박막이 기존의 LiF 절연박막을 사용한 유기 EL 소자보다 성능을 좋게 할 수 있음을 보여준다.
- 극초진공인 10⁻⁹ 토르(torr) 상태에서 인 시튜(in situ) 로 ITO/Alq3/NaF/Al 구조의 적충을 형성하였다. 이 과정 중에 각 충들의 계면에서의 전자구조(전자에너지상태) 변화를 극자외선 광전자분광법을 이용해서 관찰했다. 이 실험으로 NaF 인터레이어의 효과를 미리 예측한 후에 실제 유기 EL 소자를 구상해서 NaF 절연박막을 Al 음극과 저분자



유기발광충인 Alq3 사이에 개재한 5중구조의 유기 EL 소자를 제작하였다. 제작된 유기 EL 소자의 크기는 2 x 2 mm² 이고 케이스리(Keithley) 236 소스 측정 유닛 (source-measure unit) 과 보정이 된 미놀타(Minolta) CS1000 옵토미터(Optometer) 를 이용해서 소자의 성능을 측정한다.

- 전술한 Hung 등은 전자수송층으로 인해서 유기 EL 소자의 성능이 향상되고 그 수명이 오래간다고 하고 있다. 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 유기 EL 소자의 개략적 단면도이다. 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 100nm 두께의 Al 금속음극(10), 1.5nm 두께의 NaF 인터레이어(20), 60nm의 Alq3 유기발광층(40), TPD(N-N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyphenyl)-1, 1'-diphenyl-4, 4'-diamine) 정공수송층(50), ITO 양극(60)을 포함한다. 이러한 본 발명의 유기 EL 소자의 실시예에

따르면, 기존의 기존의 전자수송층이 배제되고 NaF 인터레이어가 절연박막으로써 뿐만아니라 정공이 음국으로 흐르는 것을 방지하는 정공차단층으로서의 역할을 수행한다. 또한 계면쌍국자형성을 통해서 전자주입을 강화시킬 수 있다. 이를 위하여 NaF 인터레이어의 두께가 2 nm를 넘지 않는 것이 바람직하다. NaF 인터레이어의 두께가 2 nm를 넘어서 설 경우 그 자체가 절연장벽으로서의 역할을 하게 됨으로써 소자의 효율이 현저하게 저하됨을 후술되는 도 4를 통해서 알 수 있다. 즉, 음국과 유기발광층 사이에 존재하는 인터레이어들의 두께가 유기 EL 소자의 효율적인 측면에서 상당히 민감한 관계가 있음을알 수 있으며 이러한 인터레이어의 존재와 이의 최적화된 두께 사이에 트레이드 오프 (trade-off) 가 있음을 지적하고 있다.

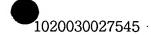
○ 542 도 4를 참조하면, NaF 인터레이어가 현재 유기 EL 소자 제작에 가장 널리 사용되는 LiF 를 충분히 대체할 수 있음을 보여준다. 동일한 조건하에서 제작된 유기 EL 소자들의 성능 테스트 결과는 도 4의 (a) (b) 에 나타나 있다. 도 4 (a)에서 Al 만 사용하고 아무런 인터레이어를 삽입하지 않은 소자의 경우 생성전류밀도 (current density) 가 매우 낮고 구동전압도 20V 가 넘어감을 알 수 있다. 그러나 NaF 를 0.5 nm 두께로 삽입했을 경우에 구동전압이 19V 이하로 줄어듦과 동시에 전류밀도는 Al 만 있는 것보다 증가한다. NaF 를 1 nm 두께로 삽입했을 경우 구동전압은 8V 대로 현격하게 떨어지고 아울러서 전류밀도는 매우 높아지는 것을 보여준다. 이 경우에 LiF 1 nm 를 삽입한 경우와 거의 비슷한 성능을 보여주고 있다. NaF 를 1.5 nm 두께로 삽입했을 경우 가장 향상된 성능을 보여준다. LiF 1nm 보다 더 좋은 성능을 보여주고 있다. 그러나 NaF 의 두께가 2 nm 를 넘어가는 경우 다시 성능이 저하되면서 구동전압은 18 V 이상으로 높아지게 된다. NaF 인터레이어의 두께 그 자체가 절연장벽으로서의 역할을 하게 됨으로써 소자의 효율이 현

저하게 저하됨을 알 수 있다. 도 4(b) 역시 (a) 와 마찬가지의 결과를 보여준다. 도 4(b)는 각 유기 EL 소자별로 구동전압과 밝기간의 관계를 알려준다. 역시 상기술한대로 Al 음극에 아무런 인터레이어를 넣지 않은 경우 가장 높은 구동전압과 낮은 밝기를 보여주고 있다. 반면에 NaF 1.5 nm 두께에서 가장 낮은 구동전압과 가장 밝은 세기를 보여주고 있으며 LiF 1nm 보다 약간 성능이 더 개선되었음을 보여준다. 밝기는 생성전류밀도와 비례하는 관계로, (a) 와 (b) 의 결과는 동일하다. 작은 inset 안에 있는 그림은 양자효율을 나타내는 그림으로서 역시 NaF 을 인터레이어로 사용했을 경우에 사용하지 않았을 때보다 현격한 효율의 상승이 있음을 보여주고 있다.

C35> LiF 는 에너지 밴드갭이 커서 다른 절연막보다 절연막으로서의 역할을 더 잘해 주는 것으로 주장되고 있다. 그러나 오히려 NaF는 LiF 보다 분자의 격자상수가 크므로 전자의 이동성이 LiF 보다 높을 수 있으며 이로 인해 NaF는 LiF 보다 음극에서의 전자이동을 도와주면서도, 넓은 에너지 밴드갭에 의해 양극에서 올라오는 정공의 음극 쪽으로의 진행을 저지할 수 있는 두 가지 역할을 가질 수 있다. 그러므로 본 발명에 따른 유기 EL소자는 전자수송층의 포함여부에 관계없이 종래 구조의 유기 EL소자에 비해 향상된 성능을 가지게 된다.

【발명의 효과】

상기와 같은 본 발명에 따르면, 기존의 LiF 인터레이어를 Na를 포함하는 할라이드 물질로 형성된 인터레이어로 대체함으로써 성능이 향상된 유기 EL 소자를 얻을 수 있게 된다. 또한, 본 발명에 따르면 LiF 인터레이어의 대체 뿐 아니라 기존의 전자수송층을 배제하면서도 종래 비해 향상된 성능을 가지는 새로운 적층구조의 유기 EL 소자를 얻을 수 있게 된다.



<37> 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 한해서 정해져야 할 것이다.



【특허청구범위】

【청구항 1】

양극과 음극;

상기 양극과 음극의 사이에 마련되는 정공수송층;

상기 정공수송층과 양극의 사이에 마련되는 유기발광층;

상기 유기발광층과 음극사이에 마련되는 것으로 Na를 포함하는 할라이드 계열 물질로 형성된 인터레이어;를 구비하는 유기 EL 소자.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 인터레이어는 NaF로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

【청구항 3】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 인터레이어의 두께는 2nm 이하의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

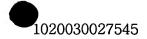
상기 유기발광층은 Alq3 및 MEH-PPV(paraphenylene vinylene) 중 어느 하나의 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.



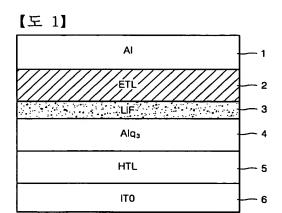
【청구항 5】

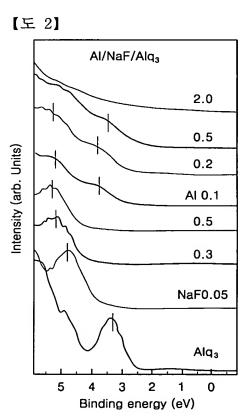
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기발광층은 Alq3 및 MEH-PPV(paraphenylene vinylene) 중 어느 하나의 물질로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.



【도면】





[도 3]

